

遷移金属超伝導体Nb-TiおよびV₂Hfの開発に関する研究

著者	武井 廣見
号	927
発行年	1987
URL	http://hdl.handle.net/10097/11876

氏 名	武 井 廣 見
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 10 月 14 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 49 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	遷移金属超伝導体 Nb-Ti および V_2Hf の開発に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 和泉 修 東北大学教授 及川 洪 東北大学助教授 永田 明彦

論 文 内 容 要 旨

本論文は、核融合等に用いる大型マグネット用の高性能超伝導体の開発に関するものである。超伝導現象が1911年に発見された後、1950年代の後半になって超伝導臨界特性の優れた合金および金属間化合物が見出され、超伝導の応用研究が広範に行われるようになった。現在では、核融合、エネルギー貯蔵、粒子加速器、磁気浮上列車等への超伝導の応用が進められようとしており、超伝導開発は物理学からエンジニアリングの分野へ移ろうとしている。

核融合等に用いる大型超伝導マグネットでは、マグネットを保護する観点から、インダクタンスを小さくして高磁界を発生させる。従って、電流値を大きくとる設計にするため、大容量超伝導導体の開発が不可欠である。また、一定の磁界を発生させる直流マグネットの他、急激な励磁と消磁を繰り返すパルスマグネットが必要であるため、磁界変動に誘起される電力損失を低減させた導体の開発が要求される。大型マグネットの開発は初期段階にあり、斬新な発想による大容量導体の開発と実証試験の積み重ねが重要であると考えられる。

超伝導の応用開発において、超伝導材料研究および超伝導線材開発は極めて重要な位置を占める。これまでに発見された超伝導材料の中で、Nb-Ti 合金は優れた超伝導臨界特性に加えて機械的性質と塑性加工性が良好であるため、今後の高性能大容量導体の開発においてますます重要となる。金属間化合物 V_2Hf は、20 T 以上の高い上部臨界磁界を示し、さらに、ひずみや中性子照射に対する超伝導特性の劣化が小さいことから、将来の高磁界マグネット用導体材料として有望である。

本研究は、超伝導マグネット用の導体材料として重要な遷移金属超伝導体 Nb-Ti 合金 および金属間化合物 V_2Hf を採り上げ、超伝導特性を支配する主要な因子を明らかにして材料開発の基礎を確立すること、さらに、Nb-Ti 合金多芯超伝導線の機械的・電気的特性を調べ、直流およびパルスマグネット用の高性能大容量導体を開発するための知見を得ることを目的に行ったものである。

以下は、本論文で記述した研究結果の要約である。

第 1 章 序 論

遷移金属超伝導体 Nb-Ti 合金および金属間化合物 V_2Hf を中心にして、超伝導材料研究と超伝導マグネット用の導体開発の現状と動向について述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。また、本論文の構成を記した。

第 2 章 Nb-Ti 合金の超伝導特性

Nb-Ti 合金の超伝導特性を改善することを目的に、Ti 濃度が 41.3 から 55.0 mass% の組成の合金を用い、4.2 K から室温までの温度範囲における電気抵抗の温度依存性、および、Cu マトリックス Nb-Ti 合金多芯線の臨界電流密度に及ぼす加工・熱処理の影響を系統的に調べ、次のことを明らかにした。

Nb-Ti 合金の超伝導遷移温度 T_c 、 T_c の測定値から求めた電子-フォノン相互作用パラメータ λ 、および、電気抵抗の温度依存性から求めた常伝導の電子の輸送現象における電子-フォノン相互作用パラメータ λ_{tf} は、いずれも Ti 濃度の増加と共に単調に減少する。さらに、電子-フォノン相互作用パラメータ λ と、Savitskii らが測定した電子比熱係数 γ から求めたフェルミ面における電子の状態密度 $N(E_F)$ も、Ti 濃度と共に減少する。ここで、 λ と $N(E_F)$ が直線関係にあることを見出し、このことから Nb-Ti 合金の T_c の組成依存性は、Ti 濃度による $N(E_F)$ の変化に起因すると結論された。

残留抵抗 σ_0 、超伝導遷移温度 T_c 、および電子比熱係数 γ の値から、Pauli 常磁性効果を考慮せずに求めた上部臨界磁界 H_{c2}^* は、Ti 濃度の増加と共に上昇する。一方、 T_c の値から求めた Clogston の限界値 H_p は、Ti 濃度の増加と共に低下する。Nb-Ti 合金において、上部臨界磁界 H_{c2} が Ti 濃度の増加と共に低下するのは、常磁性効果によるものと結論された。

Cu マトリックス Nb-Ti 合金多芯線の臨界電流密度 J_c は、加工・熱処理条件によって著しく変化する。即ち、Cu マトリックス Nb-Ti 合金多芯線を伸線加工後に時効熱処理すると、Ti 濃度の低い試料の臨界電流密度 J_c は、時効初期に増加してほぼ一定値となった後、時効時間の増加と共に徐々に減少する。Ti 濃度 50 mass% 以上の試料の J_c は、時効初期に増加し一定になった後、時効時間と共に再び増加して極大を示す 2 段階の変化をする。次に、時効熱処理後さらに伸線加工すると、 J_c は著しく増加する。ここで、加工の初期段階では、いずれの組相の試料においても、加工度の増加と共に J_c は増加する。さらに加工度を増加すると、Ti 濃度の低い Nb-41.3 mass% Ti 合金、および、Ti 濃度の高い Nb-55.0 mass% Ti 合金試料の J_c は極大を示した後減少するが、中間の Ti 濃度 Nb-45 ~ 50 mass% Ti の J_c は単調に増加し、増加量は Nb-50 mass% Ti 合金が最も大きい。

以上の様に、 J_c に及ばず時効後の加工の効果は、Nb-45～50mass% Ti の組成の合金において特に顕著であることを見出した。これよりCuマトリックスNb-Ti合金多芯線の製造においては、Ti濃度45から50mass%の組成の合金を用い、複合ビレットを押し出し後押出材の伸線工程において中間時効熱処理を行い、さらに時効後に伸線加工を行うことが基本的な製造条件として重要であると結論された。

第3章 Nb-Ti合金超伝導体の開発

直流マグネットおよびパルスマグネット用のNb-Ti合金超伝導体の開発に関する研究を行い、得られた知見について述べた。

(1) 直流マグネット用超伝導体

大型の直流超伝導マグネットに用いることを目的に、導体の機械的特性と超伝導状態の安定性の向上に着目し、大容量超伝導体の開発に関する研究を行い、次の結果を得た。

Cu/Nb-Ti複合ビレットは押出工程において、Cu|Nb-TiおよびCu|Cu界面が接合され複合材は一体化されるので、良好な複合材を得るためには押出条件の最適化が必要である。最適押出条件を求めるための知見を得るため、Nb-Ti合金の再結晶挙動、高温挙動、および、Cu|Nb-Ti界面の界面反応を調べた。Nb-Ti合金の高温変形応力は温度の上昇と共に著しく減少し、700 K以上の加熱により室温の値の1/2以下になる。一方、870 K以上の加熱により、再結晶が顕著になり結晶粒が粗大化する。またCu|Nb-Ti界面反応によってCuとTiを主成分とする化合物が発生し(CuTi, Cu₃Ti)、Nb-Ti合金フィラメントの加工性が阻害される。以上の結果から、Cu/Nb-Ti複合ビレットの押出加工は、700Kから870 Kの温度範囲において行う必要があると結論され、大型複合ビレットの直接押出法による、CuマトリックスNb-Ti合金多芯線の製造工程を確立した。

CuマトリックスNb-Ti合金多芯線を用い、8 T、3000 A級の高Cu比モノリス型大容量導体、および、8 T、20000 A級の成型平角ケーブル型大容量導体を開発した。高Cu比のモノリス型導体においては、高強度と高安定性を両立させるため、最終焼鈍後に冷間加工しCuマトリックスを加工硬化させることを検討した。

バンドルケーブルをコンジットチューブに挿入する構造の強制冷却型導体が、大型マグネット用の導体として注目されているが、この型の導体ではケーブルを構成する素線どうしの摩擦発熱による熱的不安定性が問題である。熱的不安定性を解消するため、外周部にCu-Ni合金の熱拡散バリア層を設けた超伝導線を素線とするバンドルケーブルを開発した。熱拡散バリア付きの12 T、5000 A級Nb₃Snバンドルケーブルを用いて試作したマグネットは、強制冷却型としては世界で初めて12 Tの磁界発生に成功し、この型の導体が大型マグネット用の導体として高性能であることを実証した。

(2) パルスマグネット用導体

パルス超伝導マグネットに用いることを目的に、磁界変動に誘起される交流損失の低減と疲労強度の向上に着目し、Cu/Cu-Ni/Nb-Ti 3層構造線を用いたパルス導体の開発に関する研究を行い次の結果を得た。

Cu/Cu-Ni/Nb-Ti 3層構造超伝導線は、等時焼鈍によって400から500 Kおよび600から800

Kの温度範囲で軟化する2段階の軟化挙動を示す。第1段階目はCuマトリックスの軟化に、第2段階目はCu-Ni合金の軟化に起因するので、500から600 Kの温度範囲で焼鈍することにより、Cu-Ni合金を加工硬化状態にしたままCuマトリックスのひずみ取り焼鈍をすることが可能である。

外皮をCuにしたCu/Cu-Ni/Nb-Ti 3層構造線の疲労強度は約50 MPaで、引張強さの10%と著しく低い。外皮をCu-Ni合金にした3層構造線の疲労強度は約250 MPaで、引張強さの約50%となる。これは、加工硬化状態のCu-Ni合金外皮が、疲労クラックの発生を抑制するためである。

外皮をCu-Ni合金にしたCu/Cu-Ni/Nb-Ti 3層構造線(外径0.995 mm) 15本を成型平角撚りした6 T, 3000 A級のパルス導体を開発し、変動磁界における交流損失が著しく低減することを明らかにして、パルスマグネット用導体として高性能であることを示した。さらにパルスマグネット用の大容量導体として、外皮Cu-Ni合金のCu/Cu-Ni/Nb-Ti 3層構造線(外径0.71 mm)を3本撚りして1次撚線とし、1次撚線3本とCu線(外径1.3 mm) 4本で2次撚線を構成し、この2次撚線14本をステンレス鋼帯(SUS 304, $0.47 \times 21.8 \text{ mm}^2$)の周りに撚った7 T, 15000 A級のケーブル型導体を開発した。

第4章 金属間化合物超伝導材料 $V_2\text{Hf}$ の開発

$V_2\text{Hf}$ の構造変態と超伝導の関係に着目し、 $V_2\text{Hf}$ をベースにしてHfをY, Ti, Nb, Taで置換した $V_2\text{Hf}$ 基擬2元化合物 $V_2(\text{Hf}_{1-x}\text{M}_x)$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}$)について、4.2 Kから室温の温度範囲において電気抵抗の温度依存性を調べ、次のことを明らかにした。

擬2元化合物 $V_2(\text{Hf}_{1-x}\text{M}_x)$ ($\text{M}=\text{Y}, \text{Ti}$)は、 $V_2\text{Hf}$ と同じ様に著しい電気抵抗の異常を示すが、これに反しNbとTaは抵抗異常を抑制する効果があり、構造変態温度 T_L を低下させる。 $V_2\text{Hf}$ 基擬2元化合物の超伝導遷移温度 T_c および構造変態温度 T_L は、原子当りの価電子濃度 e/a の関数として変化し、 e/a の値の増加と共に T_c は増加し T_L は減少する。さらに、 T_L と電子-フォノン相互作用パラメーター λ の間には強い相関があり、 T_L の減少と共に λ が増加することを明らかにした。これらの結果に基づき、 $V_2\text{Hf}$ の T_c を上昇させるには、 T_L を制御することによって、超伝導の発現する温度領域において、構造変態に伴うフォノンモードのソフト化を起こさせることが有効であることを示した。本研究で得られた $V_2(\text{Hf}_{0.84}\text{Nb}_{0.16})$ の T_c 10.7 Kは、Laves相型化合物の中で最高の値である。

$V_2\text{Hf}$ をベースとしたV-Hf-Ti 3元系の多相合金において、Hfを一定としてVをTiで置換すると、Ti濃度の増加と共にbcc相が増加し T_c が著しく低下するが、1273 Kにおいて熱処理することによりbcc相から $V_2\text{Hf}$ Laves相が析出し、 T_c は $V_2\text{Hf}$ と同等の値まで上昇することを見出した。

第5章 総 括

本章では、本論文で明らかにしたことを総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

核融合等に用いる大型マグネットの開発においては、高性能の大容量超伝導導体が不可欠であり、一定磁界を発生させる直流マグネット用導体の外、急激な励磁と消磁を繰返すパルスマグネット用導体を開発することが必要である。これまで実用超伝導材料として主に用いられてきた Nb-Ti 合金は機械的特性と塑性加工性が良好であるため大容量導体として重要であり、金属間化合物 V_2Hf は臨界磁界が高くひずみや中性子照射に対する劣化が小さいため高磁界マグネット用導体材料として注目されている。しかし超伝導特性を改善するための系統的な研究は十分にはなされておらず、臨界電流密度を増加させる機構や超伝導の発現と構造変態との関連等不明な点が多い。

本論文はこれらの点に着目して Nb-Ti 合金と V_2Hf 金属間化合物を採り上げ、それぞれの超伝導特性を支配する主要因子を明らかにして材料開発の基礎を確立すること、さらに、Nb-Ti 合金多芯超伝導線材の機械的・電気的特性を調べ、直流およびパルスマグネット用の高性能大容量導体開発のための知見を得ることを目的として行った研究の成果をまとめたもので全編 5 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の目的と意義を述べたものである。

第 2 章は Ti 濃度 41.3 から 55.0 mass% までの範囲の Nb-Ti 合金について電気抵抗の温度依存性と臨界電流密度 J_c に及ぼす加工、熱処理の影響を系統的に調べた結果を述べたものであり、Nb-Ti 合金の臨界温度の組成依存性は Ti 濃度によるフェルミ面の電子状態密度の変化に起因することを明らかにしている。また、強加工後時効しさらに加工すると J_c が著しく増加することを見出し、実用線材の基本的製造条件を確立した。

第 3 章は直流マグネットおよびパルスマグネット用の Nb-Ti 合金多芯超伝導線を開発した経緯を述べたものであり、Nb-Ti 合金の再結晶、高温強度および Cu と Nb-Ti 合金の拡散反応を調べ、Cu 被覆 Nb-Ti 合金多芯線の最適製造条件を示している。また外皮を Cu-Ni 合金にした Cu/Cu-Ni/Nb-Ti 3 層構造線は疲労強度が高く、かつ変動磁界における交流損失が著しく低いことを見出している。これは高性能パルスマグネット用導体開発のための重要な知見である。

第 4 章は金属間化合物 V_2Hf の Hf を Y, Ti, Nb, Ta で置換した擬 2 元化合物の電気抵抗の温度依存性を調べた結果について述べたものであり、構造変態温度の低下と共に電子フォノン相互作用パラメーターが増加し臨界温度が上昇することを見出している。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、Nb-Ti 合金および V_2Hf 金属間化合物の超伝導臨界特性を検討し、高性能超伝導導体開発のための基礎的知見を得たものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。